

**BEST AVAILABLE COPY**  
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 11-349870

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

(21)Application number : 10-154467

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 03.06.1998

(72)Inventor : TABAYASHI ISAO

**(54) AQUEOUS INK COMPOSITION**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a high-concn. ink for ink jet recording which is excellent in dispersion stability, does not clog a nozzle, and hardly undergoes blurring by incorporating a polymeric gel-forming substance into an aq. ink which is formed by dispersing, in an aq. medium, coloring resin particles comprising a film-forming resin and a colorant covered therewith.

**SOLUTION:** Pref., the film-forming resin contains anionic groups; the polymeric gel-forming substance is an anionic gel-forming polyelectrolyte substance; and the pH of the ink is 7-10. The film-forming resin is a synthetic resin having an acid value of 50-280 and is a self-dispersible resin prep. by at least partially neutralizing with a base, such as a (meth)acrylic resin, a maleic acid resin, or a polyester resin. Pref. gel-forming polyelectrolyte substances are alginic acid and gellan gum, both having carboxy groups as anionic groups, and carrageenan and agarose, both having sulfate groups as anionic groups. The colorant, though not specifically limited, is pref. a pigment in terms of light resistance.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

## BEST AVAILABLE COPY

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The water-color-ink constituent characterized by containing the quality of a polymer gel product (C) in the water color ink which the coloring resin particle by which the coloring agent (B) was connoted by film-forming resin (A) is distributing in an aquosity medium.

[Claim 2] The water-color-ink constituent according to claim 1 whose pH of ink the quality of a polymer gel product (C) is 7-10 by the anionic quality of a polyelectrolyte gel product (D) including an anionic ionicity radical for film-forming resin (A).

[Claim 3] Claim 1 whose coloring agent (B) is a pigment, water color ink of two publications.

[Claim 4] The water-color-ink constituent according to claim 1, 2, or 3 whose quality of a polyelectrolyte gel product (D) is an alginic acid.

[Claim 5] The water-color-ink constituent according to claim 1, 2, or 3 whose quality of a polyelectrolyte gel product (D) is a carrageenan.

[Claim 6] The water-color-ink constituent according to claim 1, 2, or 3 whose quality of a polyelectrolyte gel product (D) is agarose.

[Claim 7] The water-color-ink constituent according to claim 1, 2, or 3 whose quality of a polyelectrolyte gel product (D) is gellant gum.

[Claim 8] The water-color-ink constituent according to claim 1 to 7 characterized by containing the penetrating agent in ink.

[Claim 9] The water-color-ink constituent according to claim 1 to 8 whose ink is an object for ink jet record.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

## BEST AVAILABLE COPY

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention -- water color ink -- especially -- ink jet record -- service water -- the front face of a record medium on which the coloring resin particle which contains the coloring agent connoted by coat formation resin about sex ink was distributed in the aquosity medium -- high concentration -- and a blot is related with the water-color-ink constituent which enables little ink jet record.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the ink for ink jet record has oily ink and water color ink when it is divided roughly, oily ink has a problem an odor and in respect of toxicity, and is becoming in use [ water color ink ].

[0003] However, since many of conventional water color ink used water soluble dye as a coloring agent, it had the fault that a water resisting property and lightfastness were bad. Moreover, since the color was dissolving with the molecular level, when printed in the so-called regular papers, such as a copy paper currently generally used in office, the bleeding called a mustache-like feather ring was produced and remarkable deterioration of printing quality had been caused.

[0004] The various proposals of the pitch powder type ink which connotes a coloring agent as ink, or the polymeric latex or the microcapsule of the resin dissolution mold which the so-called water pigment ink was variously proposed [ mold ] in the past in order to improve the above-mentioned fault, for example, distributed carbon black and an organic pigment, using water soluble resin as a binder-cum-a dispersant are made.

[0005] The pigment-content powder ink of a resin dissolution mold tended to produce the abnormality injection by ink viscosity lifting near a nozzle, and the worst nozzle blinding with moisture evaporation of ink. Moreover, since water soluble resin was used, the blot in the record paper was large and was not able to say that a water resisting property was enough.

[0006] Although the thickener of macromolecule systems, such as an alginic acid, the derivative and a carboxymethyl cellulose, and gum arabic, was proposed in order to prevent a blot of color ink and the pigment-content powder ink of a resin dissolution mold, in color ink, it permeated, and the prevention effectiveness was small, since desiccation of the water soluble resin which is dissolving in the pigment-content powder ink of a resin dissolution mold was slow, there was little blot prevention effectiveness, and nozzle blinding was not necessarily avoided.

[0007] There is an advantage of viscosity lifting accompanying moisture evaporation of ink having comparatively little pitch powder type water color ink, and excelling in a water resisting property. Specifically by the ink and JP,62-95366,A containing the urethane polymer latex containing a color, it mixes with the water solution which dissolves a polymer and fat dye and contains a surface (interface) activator further in a water-insoluble nature organic solvent at JP,58-45272,A. After making it emulsify, the ink containing the color which evaporated the solvent and was connoted in the polymer particle is proposed, the manufacturing method of the coloring agent aqueous suspension by making boundary tension between the organic solvent at the time of capsulation and water into 10 dynes or less is proposed, and the recording ink containing the coloring matter which carried out macro capsulation similarly etc. is proposed by JP,1-170672,A at JP,62-254833,A.

[0008] However, when the surface tension of ink was small and a coloring resin particle flowed [ which is not enough ] with the dispersion medium of ink along with the fiber of the recording paper, the feather ring arose and there was an inclination for the recorded image concentration to fall.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem which this invention tends to solve the polymer gel morphogenetic substance (C) known for conventional color ink or the pigment-content powder ink of a resin dissolution mold, specific coloring agent (A), i.e., film-forming resin the distributed stability which is not acquired even if it limits to the coloring resin particle by which the coloring agent (B) was connoted and uses which coloring agent by it until now -- excelling -- and the ink jet record with few [ that there is also no nozzle blinding ] blots at high concentration -- service water -- it is in offering sex ink.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. came to solve this invention, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0011] That is, this invention offers the water-color-ink constituent which contains the quality of a polymer gel product (C) in the water color ink which the coloring resin particle by which the coloring agent (B) was connoted by

## BEST AVAILABLE COPY

film-forming resin (A) is distributing in an aqueous medium.

[0012] The stable water-color-ink constituent which whose film-forming resin (A) is the quality of a polyelectrolyte gel product anionic in the quality of a polymer gel product (D) including an anionic ionicity radical, and does not have desirable nozzle blinding by setting pH of ink to 7-10 especially is offered.

[0013] As quality of a polymer gel product (C), various natural polysaccharide and protein, and synthetic macromolecule are known, and there are specifically an agar, an alginic acid, a carrageenan, fur SERAN, pectin, starch, konjak mannan, tamarind gum, curdlan, Zhang Teng, gellant gum, agarose, soybean protein, gelatin, an egg, fish meat protein, a carboxyl cellulose, PVA, etc.

[0014] There are a nonelectrolyte and an electrolyte in the quality of a polymer gel product (C), and the anionic quality of a polyelectrolyte gel product is desirable also in the quality of a polyelectrolyte gel product (D). Especially, it excels as an anionic radical in respect of prevention of regurgitation stability and a blot of the carrageenan which has the alginic acid and gellant gum which have a carboxyl group, and a sulfuric-acid radical, and agarose. As compared with the carrageenan, agarose has little effect of the salts in ink, and it is especially excellent in the stability of ink. Furthermore, since the gellant gum of a purification sodium mold produces rapid ZORUGERU transition near 30 degree C, it is stable in the state of a sol within the head of a printer, and as a result of shifting to the gel state very easily by the pH decrease and temperature lowering in addition to moisture evaporation after adhering to a record medium, the high concentration record of a blot which was excellent few is attained.

[0015] If possible, such quality of a polymer gel product (C) needs to lessen the addition used in order to raise the viscosity of ink rapidly. Generally, the range of 0.1 - 0.001 mass % extent is preferably good below 1 mass %.

[0016] In the film-forming resin (A) which constitutes a coloring resin particle, although there is especially no limit of the class of the resin concerned, self-water-dispersion film-forming resin is mentioned, for example. Self-water-dispersion suitable film-forming resin is film-forming resin (A) containing an anionic ionicity radical; the acid number is or more 50 280 or less synthetic resin (a) as such a thing, especially in the case of the self-water-dispersion resin with which it comes to neutralize at least the part by the base (b), the outstanding distributed stability is maintainable, and it can perform printing of the image which was moreover more excellent in the water resisting property.

[0017] As such resin, although there is especially no limit, acrylic acid resin, maleic resin, polyester resin, etc. are mentioned, for example (meta). Most generally the synthetic resin (a) which has the acid number for obtaining desirable self-water-dispersion resin described above as film-forming resin (A) is styrene-(meta) acrylic-acid system resin. As the resin (a) concerned \*\*, for example, styrene Or acrylic ester, such as permutation styrene like alpha methyl styrene, acrylic-acid methyl ester, ethyl-acrylate ester, butyl acrylate ester, and 2-ethylhexyl acrylate ester, methacrylic acid methylester, ethyl methacrylate ester, It is a copolymer including at least one or more monomeric units chosen from methacrylic ester, such as methacrylic-acid butyl ester and 2-ethylhexyl methacrylate, and at least one or more monomeric units chosen from an acrylic acid and a methacrylic acid.

[0018] At least, the part twists these copolymers to bridge formation and polyvalent metal of covalent-bond nature, and ion bridge formation may be carried out.

[0019] When using as self-water-dispersion resin using said synthetic resin (a), a part of the acid radical [ at least ] should just neutralize by the base (b). What is necessary is just to neutralize the neutralization by the base, i.e., an alkaline neutralizer, to extent which the self-water-dispersion resin obtained does not dissolve in water.

[0020] a base (b) — as an alkaline neutralizer — others [ alkalis /, such as a hydroxide of alkali metal, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and a lithium hydroxide, ammonia, triethylamine, and a morpholine ] — especially — alcoholic amines, such as triethanolamine, diethanolamine, and N-methyldiethanolamine, — ink jet record — service water — it is desirable as sex ink.

[0021] Especially the coloring agent (B) in this invention is not limited, and has organic pigments, such as azo pigments, such as inorganic pigments, such as colors, such as aqueous, such as monoazo, a JISUAZO system, a metallic complex system, an anthraquinone system, and a triaryl methane system, or fat dye, and a disperse dye, and carbon black, black titanium oxide, a titanium white, zinc sulfide, red ocher, a phthalocyanine pigment, monoazo, and a JISUAZO system, a phthalocyanine pigment, and a quinacridone pigment. Lightfastness of a color is not necessarily enough and its pigment is desirable in respect of lightfastness.

[0022] Although especially the amount (content) of this coloring agent (B) used is not specified, its amount which becomes 0.5 - 10 % of the weight in the water color ink obtained eventually is desirable.

[0023] Although especially the approach of producing the coloring resin particle by which the coloring agent (B) was connoted by the film-forming resin (A) of this invention is not limited, a more desirable concrete example can be acquired at the following process.

[0024] (1) The resin coloring process of distributing or dissolving a coloring agent (B) in the synthetic resin (a) which has the acid number at least, and obtaining a solid coloring compound.

(2) The suspension process which obtains the coloring agent suspension which mixes at least water, the organic solvent which dissolves synthetic resin (a), a base (b), and the solid coloring compound obtained at said resin coloring process, and some resin is dissolving at least by distribution.

(3) The reprecipitation process to which the coloring agent front face in the coloring agent suspension obtained at said suspension process is made to carry out the deposition of the dissolution resinous principle.

[0025] The resin coloring process of (1) is a process which distributes or dissolves a coloring agent (B) in the synthetic resin (a) which has the acid number at least, and obtains a solid coloring compound. Using kneading equipments known conventionally, such as a roll, a kneader, and a bead mill, this process is in a solution or the

## BEST AVAILABLE COPY

condition by which heating melting was carried out, can make the synthetic resin (a) which has the acid number able to dissolve or distribute a coloring agent (B) to homogeneity, and can be performed by taking out as a solid-state kneading object (solid coloring compound) eventually.

[0026] The suspension process of (2) is a process which obtains the coloring agent suspension which mixes at least water, the organic solvent which dissolves synthetic resin (a), a base (b), and the solid coloring compound obtained at said resin coloring process, and some resin is dissolving at least by distribution.

[0027] To the organic solvent which dissolves the synthetic resin (a) which has water and the acid number for the solid coloring compound obtained at the resin coloring process of (1) as a dispersion medium, and the mixed solvent which makes a base (b) indispensable, in addition, by agitating so that it may distribute to homogeneity The synthetic resin (a) which has the acid number which includes a coloring agent (B) borrows the assistance of an organic solvent and a base, and dissolves or emulsifies [ self-], and the coloring agent suspension in which some of resin concerned is dissolving at least in any case is obtained from a solid coloring compound front face.

[0028] As the stirring approach for obtaining suspension, each technique of well-known common use can adopt, for example, it can suspend easily besides the stirring aerofoil of the propeller mold of one conventional shaft using the stirring aerofoil and stirring container of a configuration according to the object.

[0029] Or there is no shearing force, when in obtaining suspension it is only small mere mixed stirring relatively or is comparatively easy to condense a coloring agent (B), in addition to it, further subsequently to the bottom of high shearing force, distribution may be stabilized more. As for re-condensation of a coloring agent (B), it is desirable to use the bead loess distribution equipment known for a high voltage homogenizer, a trade name Micro fluidizer, or a nano mizer as a disperser in this case few.

[0030] The reprecipitation process of (3) is a process to which the coloring agent front face in the coloring agent suspension obtained at said suspension process is made to carry out the deposition of the dissolution resinous principle concerned. In this invention, "reprecipitation" does not mean carrying out separation sedimentation of a coloring agent or the coloring agent with which the dissolution resin concerned stuck to the coloring agent front face from the solvent object of suspension. Therefore, what is obtained at this process is coloring resin particle aqueous dispersion liquid which not the mere mixture in which the formed element and the liquid component carried out clear separation but the coloring agent with which the dissolution resin concerned stuck to the coloring agent front face distributed stably on the solvent object of suspension.

[0031] the coloring agent front face in the coloring agent suspension of this suspension process of (2) — the deposition of dissolution resin —, for example, \*\* — it can carry out easily by carrying out by adding the water or the aqueous medium which functions on the coloring agent suspension which the resin concerned is dissolving in part at least as a poor solvent to the resin concerned, or carrying out by removing an organic solvent from \*\* coloring agent suspension.

[0032] Thus, the stable water dispersion of the coloring resin particle by which the coloring agent (B) was connoted by film-forming resin (A) is obtained, removing further the organic solvent which lives together from the obtained coloring resin particle water dispersion.

[0033] In this manufacture approach, although the organic solvent which dissolves the synthetic resin (a) which has the acid number is used, this functions as a good solvent to the resin concerned. It is usable, if it can choose suitably to the resin concerned as the organic solvent concerned, for example, resin, such as glycol ether system solvents, such as ester system solvents, such as aromatic series system solvents, such as chlorine-based solvents, such as alcoholic system solvents, such as ketone system solvents, such as an acetone, dimethyl ketone, and a methyl ethyl ketone, a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, chloroform, and a methylene chloride, benzene, and toluene, and ethyl-acetate ester, ethylene glycol monomethyl ether, and ethylene glycol wood ether, and amides, is dissolved.

[0034] In the case of the copolymer of at least one monomer chosen from the group which the synthetic resin (a) concerned becomes from styrene, permutation styrene, and acrylic ester (meta), and acrylic acid (meta), at least one or more kinds of combination chosen from alcoholic system solvents, such as isopropyl alcohol, mainly as an assistant solvent in ketone system solvents, such as a methyl ethyl ketone, is good.

[0035] Moreover, to the above-mentioned aqueous medium, the additives for adding the function as ink for ink jet record if needed in addition to the quality of a polymer gel product of this invention (C) can be added.

[0036] A desiccation inhibitor gives the effectiveness of preventing desiccation of the ink in injection nozzle opening of an ink jet, and what has the boiling point more than the boiling point of the indifferent water is used. Especially as such a desiccation inhibitor, it is not limited and pyrrolidones, such as polyhydric alcohol, such as ethylene glycol known conventionally, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, and a glycerol, a N-methyl-2-pyrrolidone, and 2-pyrrolidone, amides, dimethyl sulfoxide, imidazolidinone, etc. are mentioned. It is better to stop a little, when the desiccation prevention effectiveness of having excelled most is shown when especially a glycerol is the desiccation inhibitor of Maine, and other desiccation inhibitors use together with a glycerol.

[0037] Although it changes with classes, and it is suitably chosen from the range of the 1 - 150 weight section to the indifferent-water 100 weight section, when using what used other desiccation inhibitors together for a glycerol and it, 10 - 50 weight section is suitable for the amount of the desiccation inhibitor used.

[0038] In order to carry out jet injection and to make adhering ink permeate well in paper, as a permeability grant agent (henceforth a penetrating agent), the permeability grant effectiveness is shown, for example, water-soluble organic solvents and surfactants, such as glycol ether, such as lower alcohol, such as ethanol and isopropyl alcohol, and diethylene-glycol-N-butyl ether, and a propylene glycol derivative, may be added.

## BEST AVAILABLE COPY

[0039] Although a blot will also become large while osmosis on the recording paper is promoted if these penetrating agents are used, quick-drying ink with few blots can be obtained as a result of those synergistic effects by carrying out minute amount concomitant use of the quality of a polymer gel product of this invention. This big improvement effect is because a different coloring resin particle of the unique structure of a microcapsule from conventional one is chosen and it uses by this invention.

[0040] Moreover, if pH of ink is smaller than 7, since the distributed stability in the inside of the aqueous medium of a coloring resin particle by which the coloring agent (B) was connoted, and gelation of the quality of a polymer gel product will be promoted and it will be easy to spoil the stability of ink with the film-forming resin (A) of this invention, it is not desirable. If pH exceeds 10, since it will be easy to dissolve coat formation resin and will become the cause of distributed stability or nozzle blinding like the pigment ink of the conventional resin dissolution mold on the other hand, it is good 7-10, and to set pH of ink to pH 8-9 preferably especially.

[0041] As a pH regulator of ink, the above-mentioned base (b) is usable for raising pH, and hydroxycarboxylic acid, such as carboxylic acids, such as the various acids generally known, i.e., an acetic acid etc., a glycolic acid, and a lactic acid, carbonic acid, phosphoric acid, a sulfuric acid, etc. are usable for lowering pH to reverse.

[0042] the thing from which are the anionic quality of a polyelectrolyte gel product (D) as quality of a polymer gel product (C), and it was made for pH of ink to be set to 7-10 in this invention using what contains an anionic ionicity radical as film-forming resin (A) — ink jet record — service water — as sex ink, a desirable property is shown especially.

[0043] In addition, additives, such as water soluble resin, antiseptics, and a chelating agent, can be added if needed.

[0044] Although the water-color-ink constituent of this invention can be used even if it remains as it is, what made the coloring resin particle of submicron order the subject like by [ which do not contain suitably the big and rough particle still more suitably exceeding 0.5 micrometers which does not contain a big and rough particle 1 micrometers or more like ] filtering is desirable as water color ink for ink jet record.

[0045] Although the water-color-ink constituent of this invention is applicable to the print media-ed of well-known common use, it is excellent in the point of a blot in the effectiveness at the time of applying to especially a regular paper.

[0046]

[Embodiment of the Invention] This invention includes the following suitable operation gestalt.

1. Manufacture the coloring resin particle water dispersion which obtains a coloring resin particle water dispersion at the following process.

[0047] (1) The resin coloring process of 2 rolls distributing synthetic resin (a), (styrene-acrylic-acid-methacrylic resin), a coloring agent (B), and a (pigment), and obtaining a solid coloring compound.

[0048] (2) The suspension process which mixes at least water, the organic solvent (methyl-ethyl-ketone isopropyl alcohol) which dissolves synthetic resin (a), a base (b) and (an alcoholic amine), and the solid coloring compound obtained at said resin coloring process, distributes using a distributed agitator, and obtains coloring agent suspension.

[0049] (3) The reprecipitation process to which add water to the coloring agent suspension obtained at said suspension process, and a coloring agent front face is made to carry out the deposition of the dissolution resinous principle.

[0050] Desolventization is performed after the reprecipitation process of 2. (3), and a water distribution object is obtained.

[0051] 3. the filtration after, adjusting concentration and physical properties to the water solution of the drugs for ink adjustment which contain the quality of an anionic polymer gel product of this invention (D) for the obtained water dispersion in addition gradually — carrying out — ink jet record — service water — consider as sex ink.

[0052]

[Example] Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely. In addition, the "section" in the following examples expresses the "mass section."

[0053] (Example 1) The 2 roll kneading object of the carbon black 20 section and the styrene-acrylic-acid-methacrylic resin (styrene / acrylic-acid / methacrylic-acid = 77/10/13; molecular weight 50,000 and acid number 160) 20 section was put into the mixed solution of the water 115 section, the glycerol 10 section, the triethanolamine 4 section, the methyl-ethyl-ketone 45 section, and the isopropyl alcohol 20 section, it stirred at the room temperature for 3 hours, and coloring agent suspension was obtained.

[0054] Stirring to the obtained suspension, the mixed liquor of the glycerol 16 section and the water 180 section was dropped at the rate of 5ml/m, and the black coloring resin particle water dispersion was obtained. Some of methyl ethyl ketones, isopropyl alcohol, and water were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotary evaporator, and the last black coloring resin particle water dispersion of pigment-content 8 mass % was obtained.

[0055] in addition, use 0.5-micrometer filter gradually, agitating the black coloring resin particle water dispersion 50 section in the first half in the mixed water-solution 50 section of sodium alginate 0.04 mass %, glycerol 10 mass %, and propylene glycol propyl ether 4 mass % — a fault — carrying out — ink jet record — service water — it considered as sex ink. pH of the obtained ink showed 8.5.

[0056] The obtained water color ink does not have an aggregate, either, stable distribution was shown over the long period of time, printing to the regular paper using a piezo type ink jet printer does not have nozzle blinding, either, and is stable, and the obtained print does not have a blot, and whenever [ very high / black ] was shown.

[0057] (Example 2) printing to the regular paper using [ as a result of replacing with sodium alginate in an example 1,

## BEST AVAILABLE COPY

producing the ink using agarose and evaluating similarly, more stable distribution is shown, and ] the piezo type jet printer — nozzle blinding — there is nothing — dramatically — being stabilized — \*\*\*\* — also spreading (feather ring) — there is completely nothing and whenever [ very high / black ] was shown.

[0058] (Example 1 of a comparison) although stability was excellent as a result of producing the ink except the sodium alginate of an example 1 and evaluating similarly — spreading (feather ring) — it accepted a little and also whenever [ black ] was slightly low.

[0059] (Example 3) The 2 roll kneading object of the pigment (black: carbon black, cyanogen:phthalocyanine, Magenta:Quinacridone, yellow:bends imidazolone) 20 section and the styrene-acrylic-acid-methacrylic resin (styrene / acrylic-acid / methacrylic-acid =77/10/13; molecular weight 50,000 and acid number 160) 20 section It distributed by the pressure of 98MPa(s) using the collision type disperser nano mizer (nano mizer company make), and black, cyanogen, a Magenta, and each coloring agent suspension of yellow were obtained in the place which put into the mixed solution of the water 115 section, the glycerol 10 section, the triethanolamine 3.8 section, the methyl-ethyl-ketone 45 section, and the isopropyl alcohol 20 section, and stirred at the room temperature for 3 hours, and the kneading object dissolved.

[0060] Stirring to each obtained coloring agent suspension, the mixed liquor of the glycerol 16 section and the water 180 section was dropped at the rate of 5ml/m, and coloring resin particle dispersion liquid were obtained. Some of methyl ethyl ketones, isopropyl alcohol, and water were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotary evaporator, and each last color coloring resin particle water dispersion (pigment concentration black 8 mass %, cyanogen 4 mass %, Magenta 8 mass %, yellow 8 mass %) was obtained.

[0061] in addition, use 0.5-micrometer filter gradually, agitating said each color coloring resin particle water dispersion 50 section in the mixed water-solution 50 section of purification sodium mold gellant gum 0.1 mass %, glycerol 10-mass-%, propylene glycol-propyl ether-10 mass %, and ethylene glycol hexyl ether 0.2 mass-% — a fault carrying out — full color ink jet record — service water — it considered as sex ink. pH of the obtained ink was each color 8.3.

[0062] The obtained water color ink does not have an aggregate, either, stable distribution was shown over the long period of time, full color printing to the regular paper using a piezo type ink jet printer does not have nozzle blinding, either, and is stable, and the obtained print does not almost have a blot, and very skillful full color coloring was shown.

[0063] (Example 2 of a comparison) Although stability was excellent as a result of producing each color ink except the purification sodium mold gellant gum of an example 3 and evaluating similarly, the blot (bleeding between colors which are different in addition to the feather ring of each color) by the regular paper was accepted a little, and full color coloring was also a little inferior in it.

[0064]

[Effect of the Invention] According to this invention, a polymer gel morphogenetic substance (C) and the water-color-ink constituent obtained combining the coloring resin particle by which the coloring agent (B) was connoted with film-forming resin (A) are excellent in unprecedented distributed stability, does not have nozzle blinding, either, and enables little printing of a blot by high concentration to a regular paper.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349870

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 11/00

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-154467

(22) 出願日 平成10年(1998)6月3日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 田林 勲

埼玉県久喜市本町6-2-15

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 水性インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 皮膜形成性樹脂によって着色剤が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散している、分散安定性に優れ、ノズル目詰まりがなく、かつ普通紙等の被記録材上で滲みが少なく、高濃度の記録が可能な水性インクを得る。

【解決手段】 皮膜形成性樹脂 (A) によって着色剤 (B) が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散している水性インク中に、高分子ゲル生成物質 (C) を含有することを特徴とする水性インク。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 皮膜形成性樹脂 (A) によって着色剤 (B) が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散している水性インク中に、高分子ゲル生成物質 (C) を含有することを特徴とする水性インク組成物。

【請求項 2】 皮膜形成性樹脂 (A) がアニオン性のイオン性基を含み、高分子ゲル生成物質 (C) がアニオン性の高分子電解質ゲル生成物質 (D) で、インクの pH が 7 ~ 10 である請求項 1 記載の水性インク組成物。

【請求項 3】 着色剤 (B) が顔料である請求項 1, 2 記載の水性インク。

【請求項 4】 高分子電解質ゲル生成物質 (D) がアルギン酸である請求項 1, 2 又は 3 記載の水性インク組成物。

【請求項 5】 高分子電解質ゲル生成物質 (D) がカラギーナンである請求項 1, 2 又は 3 記載の水性インク組成物。

【請求項 6】 高分子電解質ゲル生成物質 (D) がアガロースである請求項 1, 2 又は 3 記載の水性インク組成物。

【請求項 7】 高分子電解質ゲル生成物質 (D) がジェランガムである請求項 1, 2 又は 3 記載の水性インク組成物。

【請求項 8】 インク中に浸透剤を含有していることを特徴とする請求項 1 ~ 7 記載の水性インク組成物。

【請求項 9】 インクがインクジェット記録用である請求項 1 ~ 8 記載の水性インク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水性インク、特にインクジェット記録用水性インクに関し、被膜形成樹脂によって内包された着色剤を含有する着色樹脂粒子が水性媒体中に分散された、記録媒体の表面に高濃度でかつ浸みが少ないインクジェット記録を可能にする水性インク組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録用インクは大別すると油性インクと水性インクがあるが、油性インクは臭気・毒性の点で問題があり、水性インクが主流となりつつある。

【0003】しかしながら、従来の水性インクの多くは着色剤として水溶性染料を用いているため耐水性や耐光性が悪いという欠点を有していた。また、染料が分子レベルで溶解しているため、オフィスで一般に使用されているコピー用紙などのいわゆる普通紙に印刷すると滲れ品質の低下を招いていた。

【0004】上記欠点を改良するためにいわゆる水性の顔料インクが過去に様々に提案されており、例えばバイ

ックや有機顔料を分散させた樹脂溶解型のインクやポリマーラテックスあるいはマイクロカプセルとして着色剤を内包する樹脂分散型のインクが各種提案されている。

【0005】樹脂溶解型の顔料分散インクは、インクの水分蒸発に伴いノズル付近のインク粘度上昇による異常噴射や、最悪ノズル目詰まりを生じ易かった。また、水溶性樹脂を用いているために記録紙上での浸みが大きく、耐水性が十分とはいえなかった。

【0006】染料インクや樹脂溶解型の顔料分散インクの浸みを防止するためにアルギン酸やその誘導体、カルボキシメチルセルロースやアラビアゴム等の高分子系の増粘剤が提案されているが、染料インクでは浸み防止効果は小さく、樹脂溶解型の顔料分散インクでは溶解している水溶性樹脂の乾燥が遅いため浸み防止効果が少なく、またノズル目詰まりが必ずしも避けられなかった。

【0007】樹脂分散型的水性インクは、インクの水分蒸発に伴う粘度上昇は比較的少なく、また耐水性に優れるという利点がある。具体的には、特開昭 5 8 - 4 5 2 7 2 号公報では染料を含有したウレタンポリマーラテックスを含むインク組成物、特開昭 6 2 - 9 5 3 6 6 号公報では水不溶性有機溶媒中にポリマーと油性染料を溶解し、さらに表面 (界面) 活性剤を含む水溶液と混合して乳化させた後に溶媒を蒸発してポリマー粒子中に内包された染料を含むインクが提案され、特開昭 6 2 - 2 5 4 8 3 3 号公報ではカプセル化時の有機溶媒と水との間の界面張力を 10 ダイン以下にすることによる着色料水性懸濁液の製造法が提案され、特開平 1 - 1 7 0 6 7 2 号公報では同様にマクロカプセル化した色素を含有する記録液等が提案されている。

【0008】しかしながら、着色樹脂粒子と記録媒体 (例えば記録紙の繊維) との密着が十分でなく、またインクの表面張力が小さい場合には記録紙の繊維に沿ってインクの分散媒と共に着色樹脂粒子が流れることによってフェザリングが生じたり、記録した画像濃度が低下する傾向があった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来の染料インクや樹脂溶解型の顔料分散インクで知られている高分子ゲル形成物質 (C) を、特定の着色剤即ち、皮膜形成性樹脂 (A) によって着色剤 (B) が内包された着色樹脂粒子に限定し、それによって、これまでどの着色剤を用いても得られない、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、かつ高濃度で浸みの少ないインクジェット記録用水性インクを提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を解決するに至った。

【0011】即ち本発明は、皮膜形成性樹脂 (A) によ

って着色剤 (B) が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散している水性インク中に、高分子ゲル生成物質 (C) を含有する水性インク組成物を提供するものである。

【0012】特に皮膜形成性樹脂 (A) がアニオン性のイオン性基を含み、高分子ゲル生成物質がアニオン性の高分子電解質ゲル生成物質 (D) で、インクの pH を 7 ~ 10 にすることによって、好ましい、ノズル目詰まりのない安定した水性インク組成物を提供するものである。

【0013】高分子ゲル生成物質 (C) としては、種々の天然の多糖類やタンパク質や合成高分子が知られており、具体的には寒天、アルギン酸、カラギーナン、ファセラン、ペクチン、澱粉、コンニャクマンナン、タマリンドガム、カードラン、ザンテン、ジェランガム、アガロース、大豆タンパク質、ゼラチン、卵、魚肉タンパク質、カルボキシルセルロース、PVA などがある。

【0014】高分子ゲル生成物質 (C) には非電解質と電解質があり、高分子電解質ゲル生成物質 (D) の中でも、アニオン性の高分子電解質ゲル生成物質が好ましい。特に、アニオン性基として、カルボキシル基を有するアルギン酸、ジェランガム、硫酸基を有するカラギーナン、アガロースが吐出安定性と滲みの防止の点で優れている。特にアガロースはカラギーナンと比較してインク中の塩類の影響が少なく、インクの安定性に優れている。さらに、精製ナトリウム型のジェランガムは 30℃ 付近で急激なゾルゲル転移を生じることから、プリンターのヘッド内ではゾル状態で安定で、記録媒体に付着した後は水分蒸発に加えて、pH 低下、かつ温度低下により極めて容易にゲル状態に移行する結果、滲みが少なく優れた高濃度記録が可能となる。

【0015】これらの高分子ゲル生成物質 (C) は、インクの粘度を急激に上昇させるために使用する添加量なるべく少なくする必要がある。一般的には 1 質量% 以下、好ましくは 0.1 ~ 0.001 質量% 程度の範囲がよい。

【0016】着色樹脂粒子を構成する皮膜形成性樹脂 (A) において、特に当該樹脂の種類の制限はないが、例えば、自己水分散性の皮膜形成性樹脂が挙げられる。自己水分散性の皮膜形成性樹脂の中でも好適なのは、アニオン性のイオン性基を含む皮膜形成性樹脂 (A) であり、その様なものとして、酸価が 50 以上 280 以下の合成樹脂 (a) で、その少なくとも一部が塩基 (b) で中和されてなる自己水分散性樹脂の場合は、特に優れた分散安定性を維持することが出来、しかもより耐水性に優れた画像の印刷が出来る。

【0017】このような樹脂としては、特に制限はないが、例えば (メタ) アクリル酸樹脂、マレイン酸樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。皮膜形成性樹脂

(A) として上記した、好ましい自己水分散性樹脂を得

るための、酸価を有する合成樹脂 (a) は、最も一般的にはスチレン- (メタ) アクリル酸系樹脂である。当該樹脂 (a) としては、例えばスチレンあるいは  $\alpha$ -メチルスチレンのような置換スチレン、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸 2-エチルヘキシルエステル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位と、アクリル酸、メタクリル酸から選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位を含む共重合体である。

【0018】これらの共重合体は、少なくともその一部が共有結合性の架橋や多価金属によるイオン架橋されていても良い。

【0019】前記合成樹脂 (a) を用いて自己水分散性樹脂として用いる場合には、その酸基の少なくとも一部が塩基 (b) で中和すればよい。塩基、即ちアルカリ性中和剤による中和は、得られる自己水分散性樹脂が水に溶解しない程度に中和すればよい。

【0020】塩基 (b) たるアルカリ性中和剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質の他、特にトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコールアミンが、インクジェット記録用水性インクとして好ましい。

【0021】本発明での着色剤 (B) は、特に限定されるものではなく、例えばモノアゾ系、ジスアゾ系、金属錯塩系、アントラキノ系、トリアリルメタン系等の水性あるいは油性染料や分散染料等の染料や、カーボンブラック、チタンブラック、チタンホワイト、硫化亜鉛、ベンガラ等の無機顔料やフタロシアニン顔料、モノアゾ系、ジスアゾ系等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料がある。染料は耐光性が必ずしも十分ではなく、耐光性の点で顔料が好ましい。

【0022】かかる着色剤 (B) の使用量 (含有量) は、特に規定されないが、最終的に得られる水性インク中で 0.5 ~ 10 重量% となるような量が好ましい。

【0023】本発明の皮膜形成性樹脂 (A) によって着色剤 (B) が内包された着色樹脂粒子を作製する方法は特に限定されるものではないが、より好ましい具体的な例は、下記工程にて得ることが出来る。

【0024】(1) 酸価を有する合成樹脂 (a) に、少なくとも着色剤 (B) を分散または溶解して固形着色コンパウンドを得る樹脂着色工程。

(2) 少なくとも、水、合成樹脂 (a) を溶解する有機溶媒、塩基 (b)、前記樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを混合し、分散によって少なくとも樹脂の一部が溶解している着色剤懸濁液を得る懸濁工程。

(3) 前記懸濁工程で得られた着色剤懸濁液中の着色剤表面に溶解樹脂成分を沈着させる再沈殿工程。

【0025】(1)の樹脂着色工程は、酸価を有する合成樹脂(a)に、少なくとも着色剤(B)を分散または溶解して固形着色コンパウンドを得る工程である。この工程は、例えば従来知られているロールやニーダーやビーズミル等の混練装置を用いて、溶液や加熱溶融された状態で、着色剤(B)を、酸価を有する合成樹脂(a)に均一に溶解または分散させ、最終的に固体混練物(固形着色コンパウンド)として取り出すことにより行うことが出来る。

【0026】(2)の懸濁工程は、少なくとも、水、合成樹脂(a)を溶解する有機溶媒、塩基(b)、前記樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを混合し、分散によって少なくとも樹脂の一部が溶解している着色剤懸濁液を得る工程である。

【0027】(1)の樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを、分散媒として水、酸価を有する合成樹脂(a)を溶解する有機溶媒、塩基(b)を必須とする混合溶媒に加えて、均一に分散する様に攪拌することによって、固形着色コンパウンド表面から、着色剤(B)を包含する酸価を有する合成樹脂(a)が、有機溶媒と塩基の助けを借りて、溶解または自己乳化し、いずれの場合も少なくとも当該樹脂の一部が溶解している着色剤懸濁液が得られる。

【0028】懸濁液を得るための攪拌方法としては、公知慣用の手法がいずれも採用でき、例えば従来の1軸のプロペラ型の攪拌翼の他に、目的に応じた形状の攪拌翼や攪拌容器を用いて容易に懸濁可能である。

【0029】懸濁液を得るに当たって、せん断力がない或いは相対的に小さい、単なる混合攪拌のみで、或いは、着色剤(B)が比較的凝集しやすい場合には、それに加えて更に、次いで高せん断力下において、より分散を安定させてもよい。この場合の分散機としては、高圧ホモジナイザーや商品名マイクロフルイダイザーやナノマイザーで知られるビーズレス分散装置等を用いるのが、着色剤(B)の再凝集が少なく好ましい。

【0030】(3)の再沈殿工程は、前記懸濁工程で得られた着色剤懸濁液中の着色剤表面に、当該溶解樹脂成分を沈着させる工程である。本発明において「再沈殿」とは、着色剤、或いは当該溶解樹脂が着色剤表面に吸着した着色剤を懸濁液の液媒体から、分離沈降させることを意味するものではない。従って、この工程で得られるものは、固形成分と液体成分とが明らかな分離した単なる混合物ではなく、当該溶解樹脂が着色剤表面に吸着した着色剤が懸濁液の液媒体に安定的に分散した着色樹脂粒子水性分散液である。

【0031】この(2)の懸濁工程の着色剤懸濁液中の着色剤表面へ溶解樹脂の沈着は、例えば、①少なくとも一部当該樹脂が溶解している着色剤懸濁液に、当該樹脂

に対して貧溶媒として機能する水または水性媒体を加えて行うか、及び/又は、②着色剤懸濁液から有機溶媒を除去して行うことによって容易に行うことが出来る。

【0032】この様にして得られた着色樹脂粒子水分散液から共存している有機溶媒を更に除いて、皮膜形成性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子の安定な水分散液を得る。

【0033】本製造方法において、酸価を有する合成樹脂(a)を溶解する有機溶媒が用いられるが、これは当該樹脂に対して良溶媒として機能するものである。当該有機溶媒としては、当該樹脂に対して適宜選択することが出来、例えばアセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒、酢酸エチルエステル等のエステル系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶媒、アミド類等樹脂を溶解させるものであれば使用可能である。

【0034】当該合成樹脂(a)が、例えばスチレン、置換スチレン、(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーと、(メタ)アクリル酸との共重合体の場合には、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒を主として、助溶媒としてイソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒から選ばれる少なくとも1種類以上の組み合わせが良い。

【0035】また、上記水性媒体には、本発明の高分子ゲル生成物質(C)以外に、必要に応じてインクジェット記録用インクとしての機能を付加するための添加剤類を添加することができる。

【0036】乾燥防止剤は、インクジェットの噴射ノズル口でのインクの乾燥を防止する効果を与えるものであり、通常水の沸点以上の沸点を有するものが使用される。このような乾燥防止剤としては、特に限定されるものではなく、従来知られているエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類、アミド類、ジメチルスルホオキシド、イミダゾリジノン等が挙げられる。特にグリセリンがメインの乾燥防止剤の場合に最も優れた乾燥防止効果を示し、他の乾燥防止剤類はグリセリンと併用する場合は少量に止めたほうがよい。

【0037】乾燥防止剤の使用量は、種類によって異なるが、通常水100重量部に対して1~150重量部の範囲から適宜選択されるが、グリセリン及びそれに他の乾燥防止剤を併用したものをを使用する場合には10~50重量部が好適である。

【0038】ジェット噴射して付着したインクを紙によりよく浸透させるために、浸透性付与剤(以下、浸透剤

という)として、浸透性付与効果を示す、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジエチレングリコール-N-ブチルエーテル等のグリコールエーテル、プロピレングリコール誘導体等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を加えてもよい。

【0039】これら浸透剤を使用すると、記録紙への浸透が促進される一方で滲みも大きくなるが、本発明の高分子ゲル生成物質を微量併用することにより、それらの相乗効果の結果、滲みの少ない速乾性のインクを得ることが出来る。この大きな改善効果は、従来のと異なる、マイクロカプセルという特異の構造の着色樹脂微粒子を選択して本発明で用いていることによる。

【0040】また、インクのpHが7より小さいと、本発明の皮膜形成性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子の水性媒体中での分散安定性と高分子ゲル生成物質のゲル化が促進されインクの安定性を損ねやすいので好ましくない。一方pHが10を越えると皮膜形成樹脂が溶解しやすく、従来の樹脂溶解型の顔料インクと同様に分散安定性やノズル目詰まりの原因となることから、インクのpHは7~10、特に好ましくはpH8~9とするのがよい。

【0041】インクのpH調整剤として、pHを上げるには前述の塩基(b)が使用可能であり、逆にpHを下げるには一般に知られている種々の酸、即ち酢酸等のカルボン酸、グリコール酸や乳酸等のヒドロキシカルボン酸、炭酸、燐酸、硫酸等が使用可能である。

【0042】本発明においては、皮膜形成性樹脂(A)として、アニオン性のイオン性基を含むものを用い、高分子ゲル生成物質(C)として、アニオン性の高分子電解質ゲル生成物質(D)であり、インクのpHが7~10となる様にしたものが、インクジェット記録用水性インクとしては、特に好ましい特性を示す。

【0043】その他、必要に応じて水溶性樹脂、防腐剤、キレート剤等の添加剤を加えることができる。

【0044】本発明の水性インク組成物は、そのままでも使用できるが、好適には、1μm以上の粗大粒子を含まない様に、さらに好適には0.5μmを越える粗大粒子を含まない様に、濾過を行うことによりサブミクロンオーダーの着色樹脂微粒子を主体としたものがインクジェット記録用水性インクとしては好ましい。

【0045】本発明の水性インク組成物は、公知慣用の被印刷媒体に適用できるが、滲みの点において、特に普通紙に適用した場合の効果において優れている。

【0046】

【発明の実施の形態】本発明は次の好適な実施形態を含む。

1. 下記工程にて、着色樹脂粒子水分散液を得る着色樹脂粒子水分散液を製造する。

【0047】(1) 合成樹脂(a)(スチレン-アクリル酸-メタクリル酸樹脂)と着色剤(B)(顔料)を二

本ロールで分散して固形着色コンパウンドを得る樹脂着色工程。

【0048】(2) 少なくとも、水、合成樹脂(a)を溶解する有機溶媒(メチルエチルケトン・イソプロピルアルコール)、塩基(b)(アルコールアミン)、前記樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを混合し、分散攪拌機を用いて分散して着色剤懸濁液を得る懸濁工程。

10 【0049】(3) 前記懸濁工程で得られた着色剤懸濁液に水を添加して、着色剤表面に溶解樹脂成分を沈着させる再沈殿工程。

【0050】2. (3)の再沈殿工程後に脱溶剤を行って水分散物を得る。

【0051】3. 得られた水分散液を、本発明のアニオン性高分子ゲル生成物質(D)を含むインク調整用薬剤の水溶液に徐々に加え、濃度・物性を調整した後、ろ過を行いインクジェット記録用水性インクとする。

【0052】

20 【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中における「部」は『質量部』を表わす。

【0053】(実施例1) カーボンブラック20部とスチレン-アクリル酸-メタクリル酸樹脂(スチレン/アクリル酸/メタクリル酸=77/10/13; 分子量5万・酸価160)20部の二本ロール混練物を、水115部、グリセリン10部、トリエタノールアミン4部、メチルエチルケトン45部、イソプロピルアルコール20部の混合溶液に入れ、室温で3時間攪拌し着色剤懸濁液を得た。

30 【0054】得られた懸濁液に攪拌しながら、グリセリン16部と水180部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、黒色着色樹脂粒子水分散液を得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコールと水の一部を留去し、顔料分8質量%の最終の黒色着色樹脂粒子水分散液を得た。

40 【0055】アルギン酸ナトリウム0.04質量%、グリセリン10質量%、プロピレングリコールプロピルエーテル4質量%の混合水溶液50部に前期黒色着色樹脂粒子水分散液50部を攪拌しながら徐々に加え、0.5μmフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。得られたインクのpHは8.5を示した。

【0056】得られた水性インクは凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示し、ピエゾ式インクジェットプリンターを用いた普通紙への印刷はノズル目詰まりもなく安定しており、得られた印刷物は滲みがなく、かつ極めて高い黒色度を示した。

50 【0057】(実施例2) 実施例1においてアルギン酸ナトリウムに代えてアガロースを用いたインクを作製

し、同様に評価を行った結果、より安定な分散を示し、ピエゾ式ジェットプリンターを用いた普通紙への印刷はノズル目詰まりも皆無で非常に安定しており、滲み（フェザリング）も全くなく、極めて高い黒色度を示した。

【0058】（比較例1）実施例1のアルギン酸ナトリウムを除いたインクを作製し、同様に評価を行った結果、安定性は優れていたが、滲み（フェザリング）が若干認められ、僅かに黒色度も低かった。

【0059】（実施例3）顔料（ブラック：カーボンブラック、シアン：フタロシアニン、マゼンタ：キナクリドン、イエロー：ベンズイミダゾロン）20部とスチレン-アクリル酸-メタクリル酸樹脂（スチレン/アクリル酸/メタクリル酸=77/10/13；分子量5万・酸価160）20部の二本ロール混練物を、水115部、グリセリン10部、トリエタノールアミン3.8部、メチルエチルケトン45部、イソプロピルアルコール20部の混合溶液に入れ、室温で3時間攪拌し混練物が溶解したところで、衝突式分散機ナノマイザー（ナノマイザー社製）を用いて98MPaの圧力で分散を行いブラック、シアン、マゼンタ、イエローの各着色剤懸濁液を得た。

【0060】得られた各着色剤懸濁液に攪拌しながら、グリセリン16部と水180部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、着色樹脂粒子分散液を得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコールと水の一部を留去し、最終の各色着色樹脂粒子水分散液（顔料濃度ブラック8質量％、シアン4質量％、マゼンタ8質量％、イエ

ロー8質量％）を得た。

【0061】精製ナトリウム型ジェランガム0.1質量％、グリセリン10質量％、プロピレングリコールプロピルエーテル10質量％、エチレングリコールヘキシルエーテル0.2質量％の混合水溶液50部に前記各色着色樹脂粒子水分散液50部を攪拌しながら徐々に加え、0.5μmフィルターを用いてろ過を行い、フルカラーインクジェット記録用水性インクとした。得られたインクのpHは各色8.3であった。

【0062】得られた水性インクは凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示し、ピエゾ式インクジェットプリンターを用いた普通紙へのフルカラー印刷はノズル目詰まりもなく安定しており、得られた印刷物は滲みがほとんどなく、かつ極めて鮮やかなフルカラー発色を示した。

【0063】（比較例2）実施例3の精製ナトリウム型ジェランガムを除いた各色インクを作製し、同様に評価を行った結果、安定性は優れていたが、普通紙での滲み（各色のフェザリングに加えて異なる色間のブリード）が若干認められ、フルカラーの発色もやや劣っていた。

【0064】

【発明の効果】本発明によると、高分子ゲル形成物質（C）と、皮膜形成性樹脂（A）によって着色剤（B）が内包された着色樹脂粒子と組み合わせて得られる水性インク組成物は、これまでにない、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、かつ普通紙に対して高濃度で滲みの少ない印刷を可能にする。